10

15

20

25

30

Composition de type ecran solaire organo-minéral adaptée pour l'application par pompe de propulsion

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique ou dermatologique à base d'un mélange d'un agent écran minéral et de l'écran organique ayant pour dénomination commune internationale (DCI) le Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol, présentant à la fois une très bonne fluidité et une excellente photo-protection à spectre large. Cette composition cosmétique est particulièrement adaptée pour être appliquée sur la peau par une pompe de propulsion.

L'invention concerne ainsi également un dispositif à pompe spécialement conçu pour la composition selon l'invention.

Ce dispositif est particulièrement adapté à la propulsion de ce type de composition, de même que la composition est particulièrement adaptée à ce dispositif. L'ensemble forme donc une combinaison avantageuse.

On sait depuis longtemps que les rayons ultraviolets (UV) émis par le soleil ont non seulement des effets visibles à courts termes (coups de soleil, bronzage) mais provoquent aussi des dégâts à longs termes, en particulier des cancers cutanés. Des écrans solaires adaptés ont été mis au point avec pour cible particulière les enfants, dans la mesure où il a été montré que l'enfance est la période clé en termes de mémorisation des dégâts induits par une photoprotection incomplète. Historiquement, les premiers photoprotecteurs à avoir été utilisés ont été des filtres de synthèse, solubles dans l'huile ou dans l'eau. Ces filtres de synthèse (organiques) ont la propriété d'absorber les rayons UV à la place de la peau mais présentent un certain nombre d'inconvénients, en particulier un indice de protection qui diminue avec le temps et l'ensoleillement (photoinstabilité), une pénétration à travers la peau qui pose la question de leur devenir dans l'organisme (notamment chez l'enfant plus sensible aux effets toxiques) et enfin une absorption des UVB ou UVA mais trop rarement des deux en même temps. Ces dernières années, on a utilisé des agents écrans minéraux (ou "inorganiques") notamment pour des produits solaires pour les enfants. Généralement, il s'agit de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc qui ont l'aspect d'une poudre blanche constituée de petites particules de ces pigments. Si ces produits déjà connus présentent certains avantages, en particulier une absence de pénétration à travers la peau, une stabilité au

10

15

20

25

30

soleil et dans le temps ainsi qu'une totale inertie vis-à-vis des réactions cutanées (irritations, allergies, etc.), il restait jusqu'à présent un inconvénient majeur pour l'utilisateur, à savoir un aspect couvrant très blanc et une difficulté à étaler, empêchant l'obtention d'une protection efficace dans la mesure où soit l'utilisateur ne parvenait pas à appliquer correctement le produit sur toutes les zones à protéger soit il ne cherchait même pas à obtenir une telle application, compte tenu de l'aspect peu esthétique et du caractère peu pratique de ces produits couvrants très blanc et pâteux, d'où une photoprotection incomplète des zones à protéger en priorité, c'est à dire le visage, le cou, les épaules, les mains et les pieds.

En fait, la viscosité importante des produits existants résulte d'un problème de dispersion non homogène des pigments minéraux dans les excipients connus. En effet, une dispersion non homogène empêchant non seulement l'obtention d'une bonne photoprotection (indice de protection élevé) mais aussi d'une photo-protection à spectre large (UVB, UVA courts et UVA longs) même dans les zones où l'application du produit peut sembler correcte à l'utilisateur, il était nécessaire jusqu'à ce jour de compenser ce manque d'homogénéité en augmentant la quantité de pigment minéral, donc la viscosité du produit.

On connaît un lait écran solaire contenant un agent écran inorganique et le même type d'émulsionnant siliconé à composante glucosique par le document WO01/74294 au nom de la demanderesse. Toutefois, les formulations qui y sont décrites ne permettent pas une application par pompe spray ni même par pompe à jet. En effet, la viscosité atteinte par les formulations qui y sont décrites est de l'ordre de 10 fois plus élevée que celle que les compositions de la présente invention permettent d'obtenir. Des exemples comparatifs sont ci-après rassemblés, qui permettent de bien comprendre les améliorations apportées par rapport aux compositions de l'état de l'art.

On a maintenant constaté de manière tout à fait surprenante et inattendue que l'association d'un mélange d'un agent écran minéral et de l'écran organique ayant pour dénomination commune internationale (DCI) le Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol avec certains agents émulsionnants permet d'obtenir une composition cosmétique ou dermatologique présentant à la fois une très bonne fluidité et une excellente photo-protection qui plus est à spectre large tout en conservant une bonne stabilité.

10

15

20

25

30

La composition cosmétique ou dermatologique selon l'invention fournit ainsi tout d'abord une protection de surface spectaculaire, se traduisant par des indices de protection pouvant être supérieurs à 30, comme illustré par les exemples ci-après, tout en présentant une très bonne fluidité, c'est à dire une viscosité pouvant être inférieure à 10 Pa.s (10 000 centipoises) à 25°C.

En outre, non seulement cette composition cosmétique ou dermatologique n'a plus l'inconvénient d'un aspect visqueux voire pâteux mais, aussi, elle présente une transparence totale (aucun effet blanchissant), avantage déterminant sur le plan cosmétique pour un produit solaire à haute protection. Elle présente de surcroît l'avantage majeur de pouvoir être adaptée à une application par un dispositif de type flacon à pompe de propulsion (jet ou spray), et ce plus particulièrement grâce à la pompe particulière décrite ci-après fonctionnant par propulsion manuelle.

La présente invention a ainsi pour objet une composition cosmétique ou dermatologique pour la protection contre les rayons ultraviolets, à base d'un mélange d'agents écrans minéraux et de l'écran organique ayant pour dénomination DCI le Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion eau-dans-huile, et qu'elle contient au moins un agent émulsionnant choisi dans le groupe constitué par les dérivés siliconés à composante glucosique comprenant un nombre de motifs glucose compris entre 2 et 10, l'agent écran inorganique particulaire étant dispersé de manière homogène dans l'émulsion eau-dans-huile et sa taille moyenne de particule étant comprise entre 1 et 100 nanomètres, et l'agent écran inorganique particulaire étant présent à hauteur de 4 à 40% en poids.

On propose également selon l'invention un ensemble d'application de composition cosmétique ou dermatologique pour la protection contre les rayons ultraviolets, comprenant une telle composition et un contenant de cette composition, ledit contenant étant constitué d'un réservoir et d'une pompe de propulsion par entraînement manuel, caractérisé en ce que la composition se présente sous forme d'une émulsion eau-dans-huile, et qu'elle contient au moins un agent émulsionnant choisi dans le groupe constitué par les dérivés siliconés à composante glucosique comprenant un nombre de motifs glucose compris entre 2 et 10, l'agent écran inorganique particulaire étant dispersé de manière homogène dans l'émulsion eau-dans-huile et sa

10

15

20

25

30

taille moyenne de particule étant comprise entre 1 et 100 nanomètres, et l'agent écran inorganique particulaire étant présent à hauteur de 4 à 40% en poids.

On propose également selon l'invention un procédé de traitement cosmétique de la peau destiné à protéger la peau contre la nocivité et l'agression des ultra-violets et qui consiste à diffuser par un flacon à pompe de propulsion une quantité efficace d'une composition cosmétique, à l'aide d'un tel ensemble.

On propose également selon l'invention une utilisation de telles compositions pour la fabrication de compositions destinées à être diffusée par un flacon pompe de propulsion sur la peau dans le but de protéger la peau contre la nocivité et l'agression des ultra-violets.

On propose également selon l'invention une utilisation d'un dispositif de type flacon à pompe de propulsion pour l'application sur la peau d'une telle composition.

L'écran organique ayant pour dénomination DCI le Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol est également connu sous son nom de marque Tinosorb M.

Au sens de la présente invention, on entend par dérivés siliconés à composante glucosique, tous dérivés siliconés comprenant un nombre de motifs glucose compris entre 2 et 10. On préfère, à titre de dérivé siliconé, les (C₂-C₃₀)alkylsilicones et les amino(C₂-C₃₀)alkylsilicones. Ainsi, parmi les dérivés siliconés à composante glucosique selon la présente invention, on peut notamment citer les dérivés obtenus par la réaction des polymères de diméthicone avec des polymères de glucose. Comme polymères de diméthicone, on peut citer à titre d'exemples, l'amino bispropyl diméthicone, l'aminopropyl diméthicone, l'amodiméthicone, la cétyldiméthicone, l'hexyldiméthicone, l'octyl diméthicone et la stéaryl diméthicone.

Dans un mode particulier de réalisation de la composition selon l'invention, le dérivé siliconé à composante glucosique est le produit de la réaction de l'octyldiméthicone avec un polymère de glucose, appelé éthylhexyl diméthicone éthoxy glucoside (dénomination INCI, ethylhexyl dimethicone ethoxy glucoside n° 528 in International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook, 8^{ème} édition). Un autre nom déposé est le Siliconepolyglucoside.

Selon la présente invention, la composition peut comprendre en outre au moins un autre agent émulsionnant classique, notamment la cyclodiméthicone.

10

15

20

25

30

Dans un mode de réalisation particulier de la composition selon l'invention, la proportion d'agent émulsionnant est comprise entre environ 2 et environ 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par agent écran minéral un écran inorganique particulaire, choisi dans le groupe constitué par le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc et les mélanges de ces derniers. Les écrans minéraux peuvent également être enrobés par des ingrédients de natures diverses (acides gras, silicones, métaux, ...).

Parmi les dioxydes de titane utilisés comme agent écran inorganique, on peut citer les dioxydes de titane hydrophiles ou hydrophobes, de préférence les dioxydes de titane dopés en fer. Parmi les dioxydes de titane disponibles dans le commerce, on peut citer comme dioxyde hydrophile, le Titanium dioxide P 25 S (75 % anatase et 25 % rutile), comme dioxyde hydrophobe le Titanium dioxide T 805, comme dioxyde hydrophile dopé en fer le Titanium dioxide PF 2 et comme dioxyde hydrophobe dopé en fer le Titanium dioxide T 817, de la société DEGUSSA. Les oxydes de titane mis en œuvre dans la présente invention peuvent également être synthétisés selon le procédé AEROSIL® développé par la société DEGUSSA. Ce procédé implique notamment la co-calcination des chlorures de titane et de fer, respectivement TiCl₄ et FeCl₃, à haute température et en présence d'une flamme oxohydrogénée. Les oxydes de titane synthétisés, dopés au fer, présentent une surface BET moyenne de 50m²/g et une taille moyenne de particule de 21 nm.

Aussi, il a été démontré que la capacité d'absorption des UVA et UVB des oxydes de titane augmentait avec leur dispersion. L'introduction de fer au cours du processus de synthèse conduit à la formation d'oxydes mixtes fer-titane, dans lesquels l'oxyde de titane est plus dispersé. Enfin, l'insertion de fer au sein d'une phase oxyde de titane, majoritairement de type anatase, entraîne une modification des propriétés semiconductrices de l'oxyde de titane et donc de ses propriétés photochimiques.

Dans un mode de réalisation particulier de la composition selon l'invention, l'agent écran inorganique particulaire est un mélange de dioxyde de titane enrobé et d'oxyde de zinc.

Selon la présente invention, la phase grasse peut comprendre également d'autres corps gras cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables, notamment des huiles

10

15

20

25

animales, végétales ou minérales et leurs analogues, des benzoates d'alcools gras et des triglycérides d'acides gras.

Selon la présente invention, la phase aqueuse comprend de l'eau et des composés hydrophiles cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables, parmi lesquels on peut citer la glycérine, et éventuellement des solvants organiques, comme les alcools inférieurs hydrosolubles.

La composition cosmétique ou dermatologique selon l'invention présente une viscosité inférieure à 10 Pa.s (10 000 centipoises) à 25 ° C, mesurée avec un viscosimètre de Brookfield.

Concernant l'altération de l'ADN des cellules de la peau par les rayons UV, son indispensable réparation, qui limitera la pérennisation des dégâts, est contrôlée par la protéine P53 qui ordonne la réparation ou la destruction cellulaire (apoptose). Au cours de l'exposition solaire, la protéine P53 peut devenir inefficace par mutation au niveau du gène d'où prolifération des cellules anormales dont la reconnaissance et le contrôle sont assurés par le système immunitaire (cellules de Langerhans), dernier rempart avant le processus tumoral.

Concernant la photo-immunosuppression, des récentes études ont montré que les rayons UV altèrent les cellules essentielles de l'immunité cutanée, les cellules de Langerhans. Ils les détruisent ou créent des dysfonctionnements en inhibant leur action de reconnaissance et de protection contre les agents étrangers (bactéries, virus, tumeurs, allergènes).

Ces deux agressions en profondeur de la peau, dues à l'action des rayons UV peuvent aboutir à la formation des cancers cutanés.

Or, si la plupart des produits solaires protègent plus ou moins bien contre les rayons UV, en prévenant les coups de soleil, les travaux les plus récents suggèrent que leur efficacité en particulier contre la photo-immunosuppression induite par les rayons UV n'est que partielle et donc une immunosuppression chronique peut se développer en l'absence de coups de soleil visibles et malgré l'application de ces produits solaires.

10

15

20

25

Certaines études épidémiologiques ont même montré que le risque de cancers cutanés est plus élevé chez les utilisateurs d'écrans solaires, paradoxe qui s'expliquerait par le fait que l'absence de coups de soleil permettraient des expositions plus prolongées et donc favoriseraient les dommages invisibles des rayonnements UV.

Aussi, la composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent protecteur contre l'immunosuppression induite par les rayons ultraviolets, choisi dans le groupe constitué par l'Aloe vera (extrait d'Aloe barbadensis), la vitamine E, l'insaponifiable d'huile de soja et les mélanges de ces derniers, dans une proportion comprise avantageusement entre environ 0,05 % et environ 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition cosmétique ou dermatologique selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent protecteur de l'ADN des cellules de la peau, choisi dans le groupe constitué par les isoflavones et/ou les sels de zinc, dans une proportion avantageusement comprise entre environ 0,01 % et environ 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition, ledit sel étant avantageusement le gluconate de zinc.

Les « isoflavones » utilisables selon ce mode particulier de la présente invention sont obtenues par synthèse chimique ou sont des substances naturelles extraites de produits naturels, notamment à partir de végétaux tels que le soja, le trèfle, le lupin, les pépins de pomme etc. Bien souvent les compositions topiques selon la présente invention contiennent, à titre d'isoflavones un mélange de différentes isoflavones, mais elles peuvent également être présentes sous forme pure dans le cadre de la présente invention. Par ailleurs, on distingue les formes aglycones des isoflavones et les formes glycosylées de ces dernières. Ces diverses formes se trouvent le plus souvent en mélange. Elles sont illustrées par les formules suivantes.

Formes aglycones, de formule:

dans laquelle R'₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy, R'₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthoxy et R'₃ représente un groupe

hydroxy.

Avantageusement, selon la présente invention, R'1, R'2 et R'3 représentent :

5	<u>R'1</u>	R'2	R'3	Nom du composé
	H	. H	ОН	Daidzéine
	ОН	Н	OH	Génistéine
	н .	OCH ₃	OH	Glycitéine

Formes glycosylées, de formule:

10

15

25

dans laquelle R'₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy, R'₅ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthoxy et R'₆ représente un atome d'hydrogène.

Avantageusement, selon la présente invention R'4, R'5 et R'6 représentent :

	R'4_	R'5	_R' <u>6</u>		Nom du composé
20	Н	H	H		Daidzine
	OH	H	H	•	Génistine
	H	OCH ₃	H		Glycitine

Les formes glycosylées des isoflavones sont les plus abondantes dans la nature.

On préfère, à titre d'isoflavones, les isoflavones naturelles telles que la génistéine (1), la daidzéine ou la glycitéine.

15

20

25

30

35

40

$$HO$$
 OH
 OH
 OH
 OH
 OH

En particulier, la génistéine ou 4,5,7-trihydroxyisoflavone utilisable selon la présente invention peut être un produit d'origine végétale et notamment de soja, titrant 85 à 90 % en poids de génistéine, notamment le produit commercialisé par la société Buckton Scott sous le nom "génistéine titrée à 85%".

Ainsi, la composition cosmétique ou dermatologique selon l'invention présente également, en plus de cette photo-protection à spectre large obtenue par l'association spécifique agent écran minéral - agent émulsionnant, l'avantage d'un effet protecteur "en profondeur" contre l'altération de l'ADN des cellules de la peau et plus particulièrement contre le phénomène de photo-immunosuppression.

Bien entendu, la composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs adjuvants cosmétiques, lipophiles ou hydrophiles, classiques, notamment ceux qui sont déjà utilisés de manière habituelle dans la fabrication et l'obtention des compositions cosmétiques ou dermatologiques solaires.

Ainsi, la composition cosmétique ou dermatologique selon l'invention peut comprendre en outre au moins un adjuvant choisi dans le groupe constitué par les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les agents répulsifs contre les insectes, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les charges, les séquestrants, les colorants et les mélanges de ces composés.

La composition cosmétique ou dermatologique selon l'invention peut être préparée par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par mélange des différents ingrédients.

La composition cosmétique ou dermatologique selon l'invention peut se présenter sous forme d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel-crème, ou sous toutes 5.

10

15

20

25

30

autres formes généralement adaptées pour le conditionnement en pompe spray ou en pompe à jet et destinées à être utilisées en cosmétique ou dermatologie pour l'application topique d'une émulsion eau-dans-huile, en particulier celles convenant habituellement aux compositions cosmétiques ou dermatologiques solaires.

Un autre objet de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique de la peau destiné à protéger la peau contre la nocivité et l'agression des ultra-violets et qui consiste à diffuser par une pompe spray ou jet sur celle-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Les compositions selon l'invention peuvent donc être utilisées dans le traitement des pathologies liées aux UVA et aux UVB, notamment les érythèmes, l'acné, le vieillissement, l'immunosuppression, l'inflammation ainsi que l'aggravation d'autres pathologies dermatologiques (acné, rosacée, ...).

Le dispositif de type à pompe de propulsion qui est spécialement préconisé ici, et qui s'avère avantageuse tout spécifiquement pour la présente composition est le suivant.

Cette pompe est illustrée plus spécifiquement à la figure unique qui est annexée à la présente description. La présente pompe est une pompe à jet, c'est-à-dire délivrant un flux de ladite composition solaire sous une forme relativement ciblée.

Toutefois une utilisation de la pompe en déplacement lors de cette propulsion permet un certain étalement du produit sur la peau et notamment la répartition voulue.

Cette pompe est conçue autour de l'utilisation d'une chambre intermédiaire 10 de forme sensiblement cylindrique et coaxiale avec l'ensemble du flacon (réservoir non représenté).

Cette chambre intermédiaire est délimitée à ses extrémités supérieures et inférieures par des dispositifs antiretour respectifs. Le dispositif antiretour inférieur, c'est-à-dire adjacent au réservoir, est composé d'une bille 20 reposant sur un col en entonnoir lorsque rappelée dans cette position par un ressort associé.

Le dispositif antiretour supérieur fonctionne lui aussi sur le principe d'un élément obstruant déplaçable verticalement dans la chambre. L'élément obstruant est ici un piston 30, sous forme de joint annulaire, entourant un gicleur 40, ici sous forme d'un pointeau mobile destiné à envahir le volume de la chambre lors d'une pression

5.

10

15

20

25

30

descendante par l'utilisateur, le gicleur étant alors apte à véhiculer la composition en direction de la buse.

Le principe de cet élément antiretour 30 repose sur le fait que le gicleur 40, coulissé verticalement lors de l'actionnement de la pompe, voit ses ouvertures d'extrémité alors dégagées par ce piston circulaire 30 afin de permettre à la composition, reposant précédemment dans la chambre 10, de s'introduire à l'intérieur du gicleur 40. Le piston 30 se trouve alors légèrement décalé par rapport à ces ouvertures.

Au contraire, lorsque le gicleur 40 est relâché par l'utilisateur, c'est à dire rappelé vers le haut sous la pression d'un ressort hélicoïdal, le piston 30 tend par friction à reprendre sa position devant les ouvertures de circulation internes du gicleur 40, rendant celui-ci alors étanche et, sous le déplacement de ce dernier vers le haut, le piston 30 assure alors la succion de la composition depuis le réservoir vers l'intérieur de la chambre intermédiaire 10.

Aussi, lorsque le gicleur 40 retrouve sa position de repos en extension pour la partie supérieure de la pompe, le piston 30 se trouve également en position d'obstruction, empêchant toute fuite de composition hors du gicleur 40 et hors de la pompe.

Autrement dit, et pour résumer le fonctionnement de cette pompe, l'élément antiretour supérieur 30 libère des ouvertures de circulation d'un élément mécanique venant envahir l'intérieur de la chambre intermédiaire 10 chargée en composition, autorisant la montée de la composition à l'intérieur de cet élément 40. Au contraire, cet élément antiretour 30 empêche la sortie de la composition hors du gicleur et vers la chambre intermédiaire lorsque le gicleur se déplace vers le haut, emportant ainsi la composition avec lui.

Il s'agit donc, pour l'élément anti-retour supérieur, d'un élément associé à un organe mobile de puisage de la composition.

La présente pompe est montée sur un moyen de vissage destiné à un réservoir relativement classique.

Toutefois, pour la propulsion de la composition ci-dessus et ci-après décrite en détail, cette pompe a été dimensionnée pour fournir un jet particulièrement efficace, et pour empêcher des dysfonctionnements ultérieurs d'une telle pompe par exemple par

10

15

20

25

30

colmatage ou refoulage, cesdits phénomènes correspondant à une mauvaise circulation à l'intérieur de celle-ci

Pour cette efficacité de propulsion, la pompe présente des dimensions particulières dans différentes zones de circulation de la composition.

Ainsi, en parcourant le flux de la composition depuis le réservoir jusqu'à la buse de sortie, les éléments suivants ont été adoptés, et se sont avérés particulièrement adaptés à la présente composition et plus généralement à ce type de fluidité dans le cadre des compositions solaires.

Ainsi un tube plongeur 60 s'étendant dans le réservoir présente un diamètre intérieur majoré ici à 3,70 mm, particulièrement adapté pour des crèmes de moins de 10 Pa.s (10 000 centipoises) à 25°C.

La bille 20 présente, elle, un diamètre de 3 mm, et le corps de pompe présente un diamètre extérieur de 8,6 mm, la chambre intermédiaire correspondante 10 ayant donc un diamètre inférieur, sensiblement égal à 8 mm.

Ces derniers aménagements sont plus particulièrement favorables à la suppression des risques de colmatage de crème à ces endroits au cours des délivrances successives.

Le gicleur 40 est rappelé vers le haut par un ressort hélicoïdal, précédemment décrit, dont la force de compression est comprise entre 35 et 40 newtons, pour une puissance de succion suffisante. Le piston 30 est, quant à lui, rappelé dans sa position d'obstruction, lui-même par un ressort hélicoïdal dont la force est comprise entre 35 et 40 newtons.

On notera que la force de rappel totale est préférentiellement supérieure à 35 newtons, pour une succion suffisante de la composition en présence.

Plus spécifiquement, le ressort inférieur est ici dimensionné à 40 newtons et le ressort associé au piston 30 et rappelant également le gicleur 40 vers le haut via un col d'appui associé, présente quant à lui une force de 35 newtons.

Au total, cette pompe présente un volume de chambre intermédiaire 10 qui est très avantageusement compris entre 100 et 200 μ l et encore plus préférentiellement entre 150 et 200 μ l.

10

15

25

30

Enfin la buse 50 présente un diamètre compris entre 4 et 5 mm permettant la vidange de la chambre intermédiaire 10 sans générer de phénomène de refoulage, c'est-à-dire sans naissance de flux parasites en direction opposée à celui de la sortie.

Cette buse 50, outre la préservation d'un bon fonctionnement de la pompe au cours de la durée de vie de cette dernière s'avère permettre la délivrance d'une dose de crème nécessaire et suffisante pour une bonne protection solaire et pour l'application suffisante de la présente composition sur la peau.

La précision du jet unidirectionnel condensé qui est obtenu permet de délivrer sur une zone souhaitée une grande quantité de cette composition, favorisant une protection solaire optimale.

Bien que la présente pompe vise la délivrance d'un jet, elle est également adaptée, sous réserve de quelques aménagements facilement accessibles grâce aux connaissances habituelles de l'homme du métier, à la délivrance d'un spray. Un spray, ou pulvérisation, vise lui l'application sur une zone plus étendue.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter à ces modes particuliers de réalisation.

Sauf indications contraires, les pourcentages indiqués dans les exemples qui suivent sont des pourcentages en poids total de la composition.

20 Exemple 1 : Mode opératoire pour produits solaires

<u>1 – PREPARATION DE LA PHASE GRASSE</u>

Dans un réacteur, on introduit la phase grasse (pigments minéraux, émulsionnant et huile) et on homogénéise avec recyclage pour obtenir une bonne dispersion.

On chauffe cette phase jusqu'à 60°C.

<u>2 – PREPARATION DE LA PHASE AQUEUSE</u>

Dans un conge, sous agitation, on disperse le gélifiant dans la phase aqueuse contenant les électrolytes, puis on ajoute les actifs.

On chauffe cette phase jusqu'à 60°C. Puis on introduit le Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol.

3 - MISE EN EMULSION

A 60°C, on coule la phase aqueuse lentement (30 min) dans la phase huileuse, en maintenant une agitation assez soutenue (à l'aide d'une turbine ou d'un racleur) et on vérifie l'aspect de l'émulsion.

On homogénéise pendant 30 min sous recyclage en refroidissant le produit 5 jusqu'à 25°C.

On vidange, puis on contrôle le produit après 1 heure de repos pour obtenir une indication de sa viscosité. On vérifie la parfaite régularité de l'émulsion.

4 - MESURE DE LA VISCOSITE

10 La viscosité est mesurée à 25°C avec un viscosimètre de Brookfiled.

Emulsionnant	IP.	Viscosité à 25 °C Pa.s (cp)
ETA (Cétyldiméthicone polyols)	35	200 (200 000)
ETA (Cétyldiméthicone polyols)	20	60 (60 000)
ETA (exemple 1)	25	15 (15 000)
Invention (exemple 2)	32	7 (7 000)
Invention (exemple 3)	40	10 (10 000)

15.

Ainsi pour un indice de protection (IP) voisin, les compositions selon l'invention possèdent une viscosité nettement inférieure à celles des compositions de l'état antérieur de la technique (ETA).

Exemple 1 : Formule avec un indice de protection supérieur à 25 (exemple comparatif)

Ingrédients	% en poids
Eau	30 à 60
Tetraoctanoate de Pentaerythrityle	15 à 30
Dioxyde de titane	1 à 10
Cyclométhicone	1 à 10
Oxyde de zinc	1 à 10
Benzoate de (C12-C15)alkyle	1 à 10
2-Heptadecadiènylfurane	0,1 à 10
4,5,7-Trihydroxyisoflavone	0,01 à 10
Glycérine	1 à 10
Ether de dicaprylyle	1 à 10
Cyclopentasiloxane	1 à 10
Ethylhexyl dimethicone Ethoxy Glucoside	1 à 10
Propylene Glycol Dioctanoate	1 à 10
Chlorure de sodium	1 à 5

PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	1 à 5
PEG-30 Dipolyhydroxystéarate	1 à 5
Huile d'insaponifiable de soja	1 à 5
Palmitate de dextrine	1 à 5
Phénoxyéthanol	0,5
Extrait d'aloe barbadensis	0,2
Méthylparaben	0,16
Gluconate de zinc	0,08
Butylparaben	0,06
Ethylparaben	0,04
Propylparaben	0,02

Exemple 2 : Formule avec un indice de protection supérieur à 30

Ingrédients	% en poids
Eau	20 à 50
Tetraoctanoate de Pentaerythrityle	15 à 30
Dioxyde de titane	1 à 10
Cyclométhicone	1 à 10
Oxyde de zinc	1 à 10
Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	1 à 5
Benzoate de (C12-C15)alkyle	1 à 10
2-Heptadecadiènylfurane	0,1 à 10
4,5,7-Trihydroxyisoflavone	0,01 à 10
Glycérine	1 à 10
Ether de dicaprylyle	1 à 10
Cyclopentasiloxane	1 à 10
Ethylhexyl dimethicone Ethoxy Glucoside	1 à 10
Propylene Glycol Dioctanoate	1 à 10
Chlorure de sodium	1 à 5
PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	1 à 5
PEG-30 Dipolyhydroxystéarate	1 à 5
Huile d'insaponifiable de soja	1 à 5
Palmitate de dextrine	1 à 5
Phénoxyéthanol	0,5
Extrait d'aloe barbadensis	0,2
Méthylparaben	0,16
Gluconate de zinc	0,08
Butylparaben	0,06
Ethylparaben	0,04
Propylparaben	0,02

5 <u>Exemple 3</u>: Formule avec un indice de protection supérieur à 40

Ingrédients	% en poids		
Eau	20 à 50		
Tetraoctanoate de Pentaerythrityle	15 à 30		
Dioxyde de titane	1 à 10		
Cyclométhicone	1 à 10		
Oxyde de zinc	1 à 10		

10

15

·	
Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	1 à 10
Benzoate de (C12-C15)alkyle	1 à 10
2-Heptadecadiènylfurane	0,1 à 10
4,5,7-Trihydroxyisoflavone	0,01 à 10
Glycérine	1 à 10
Ether de dicaprylyle	1 à 10
Cyclopentasiloxane	1 à 10
Ethylhexyl dimethicone Ethoxy Glucoside	1 à 10
Propylene Glycol Dioctanoate	1 à 10
Chlorure de sodium	1 à 5
PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	1 à 5
PEG-30 Dipolyhydroxystéarate	1 à 5
Huile d'insaponifiable de soja	1 à 5
Palmitate de dextrine	1 à 5
Phénoxyéthanol	0,5
Extrait d'aloe barbadensis	0,2
Méthylparaben	0,16
Gluconate de zinc	0,08
Butylparaben	0,06
Ethylparaben	0,04
Propylparaben	0,02
[P)-F	

Exemple 4: Méthode de détermination du facteur de protection solaire

Le niveau de protection solaire fait intervenir la réponse érythémale de la peau aux radiations ultraviolettes. Elle est exprimée par le facteur de protection solaire (FPS) qui est le rapport des énergies nécessaires pour induire une réponse érythémale minimale sur la peau de sujets volontaires protégée ou non par le produit à tester, à l'aide du rayonnement ultra-violet généralement fourni par une source artificielle.

La méthode utilisée est celle du COLIPA (European Cosmetic Toilettery And Perfumes Association) décrite dans « La méthode de détermination du facteur de protection solaire », Réf. : 94/289, octobre 1994).

On détermine chez chaque volontaire la plus faible dose qui produit un érythème, appelée dose érythémale minimale (DEM), soit sans protection (DEMn), soit avec protection (DEMp) et on calcule FPS comme étant le rapport DEMp/DEMn.

Les compositions selon l'invention ont des indices de protection pouvant atteindre 40.

10

15

20

Revendications

- 1. Composition cosmétique ou dermatologique pour la protection contre les rayons ultraviolets, à base d'un mélange d'un agent écran minéral et de l'écran organique ayant pour dénomination DCI le Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion eau-dans-huile, et qu'elle contient au moins un agent émulsionnant choisi dans le groupe constitué par les dérivés siliconés à composante glucosique comprenant un nombre de motifs glucose compris entre 2 et 10, l'agent écran inorganique particulaire étant dispersé de manière homogène dans l'émulsion eau-dans-huile et sa taille moyenne de particule étant comprise entre 1 et 100 nanomètres, et l'agent écran inorganique particulaire étant présent à hauteur de 4 à 40% en poids.
- 2. Composition cosmétique ou dermatologique selon la revendication 1 caractérisée en ce que le dérivé siliconé est choisi parmi les (C₂-C₃₀)alkylsilicones et les amino(C₂-C₃₀)alkylsilicones.
- 3. Composition cosmétique ou dermatologique selon la revendication 2, caractérisée en ce que le dérivé siliconé à composante glucosique est l'éthylhexyl diméthicone éthoxy glucoside ou siliconepolyglucoside.
- 4. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendication précédentes, caractérisée en ce que la composition cosmétique comprend en outre de la cyclodiméthicone.
- 5. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la proportion de l'agent émulsionnant est comprise entre environ 2 et environ 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 6. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent écran minéral est un écran inorganique particulaire, choisi dans le groupe constitué par le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc et les mélanges de ces derniers.

10

15

20

25

- 7. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent écran inorganique particulaire est du dioxyde de titane hydrophobe pouvant être enrobé.
- 8. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité inférieure à 10 Pa.s (10 000 centipoises) à 25 ° C.
- 9. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent protecteur contre l'immuno-suppression induite par les rayons ultraviolets, choisi dans le groupe constitué par l'Aloe vera, la vitamine E, l'insaponifiable d'huile de soja et les mélanges de ces derniers.
- 10. Composition cosmétique ou dermatologique selon la revendication 9, caractérisée en ce que la proportion de l'agent protecteur contre l'immuno-suppression induite par les rayons ultraviolets est comprise entre environ 0,05 et environ 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 11. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent protecteur de l'ADN des cellules de la peau, choisi dans le groupe constitué par les isoflavones et/ou les sels de zinc.
- 12. Composition cosmétique ou dermatologique selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent protecteur des cellules de la peau est le gluconate de zinc.
- 13. Composition cosmétique ou dermatologique selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que la proportion de l'agent protecteur des cellules de la peau est comprise entre environ 0,01 et environ 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 14. Composition cosmétique ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi dans le groupe constitué par les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les agents répulsifs contre les insectes, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les charges, les séquestrants, les colorants et les mélanges de ces derniers.

10

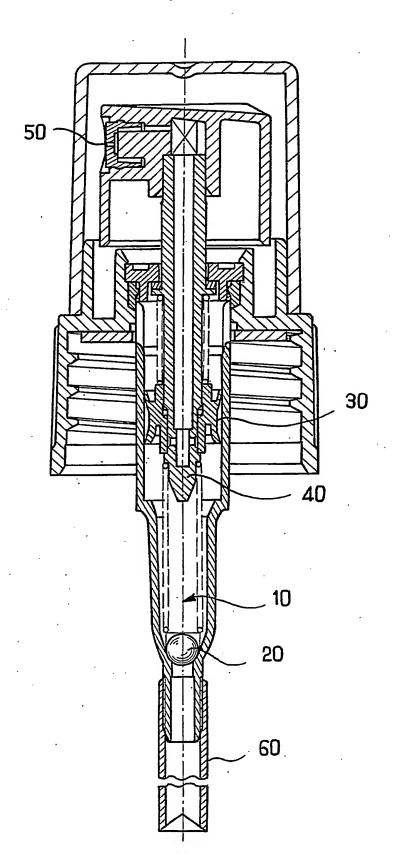
15

- 15. Ensemble d'application de composition cosmétique ou dermatologique pour la protection contre les rayons ultraviolets, comprenant une telle composition et un contenant de cette composition, ledit contenant étant constitué d'un réservoir et d'une pompe de propulsion (10, 20, 30) par entraînement manuel, caractérisé en ce que la composition se présente sous forme d'une émulsion eau-dans-huile, et qu'elle contient au moins un agent émulsionnant choisi dans le groupe constitué par les dérivés siliconés à composante glucosique comprenant un nombre de motifs glucose compris entre 2 et 10, l'agent écran inorganique particulaire étant dispersé de manière homogène dans l'émulsion eau-dans-huile et sa taille moyenne de particule étant comprise entre 1 et 100 nanomètres, et l'agent écran inorganique particulaire étant présent à hauteur de 4 à 40% en poids.
- 16. Ensemble selon la revendication 15, caractérisé en ce que la pompe est une pompe à chambre intermédiaire (16) est à élément coulissant (40) apte à envahir le volume interne de la chambre intermédiaire (10) pour puiser la composition présente dans cette chambre intermédiaire (10).
- 17. Ensemble selon la revendication 15 ou la revendication 16, caractérisé en ce que la pompe (10, 20, 30) est une pompe à chambre intermédiaire (10) encadrée par deux dispositifs anti-retour (20, 30) orientés dans le sens de sortie du réservoir, et en ce que l'un des dispositifs anti-retour (20, 30), situé adjacent au réservoir, est une bille d'obstruction (20).
- 18. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la pompe (10, 20, 30) est munie d'une buse de sortie (50) dont l'espace de circulation de la composition présente un diamètre compris entre 4 et 5 mm.
- 19. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en
 25 ce que la pompe (10, 20, 30) présente une chambre intermédiaire (10) ayant un volume compris entre 100 et 200 μl.

15

- 20. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que la pompe présente un ou plusieurs éléments de rappels assurant le remplissage du volume intermédiaire, produisant au total une force supérieure à 35 N.
- 21. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la pompe présente une chambre intermédiaire de type cylindrique, dont le diamètre est d'environ 8mm.
- 22. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que la pompe est munie d'un tube plongeur dont le diamètre interne est d'environ 3,7 mm.
- 23. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la fabrication de compositions destinées à être diffusées par un flacon à pompe de propulsion sur la peau dans le but de protéger la peau contre la nocivité et l'agression des ultra-violets.
 - 24. Procédé de traitement cosmétique ou dermatologique de la peau destiné à protéger la peau contre la nocivité et l'agression des ultra-violets et qui consiste à diffuser par un flacon à pompe de propulsion une quantité efficace de la composition, à l'aide d'un ensemble conforme à l'une quelconque des revendications 15 à 22.
 - 25. Utilisation d'un dispositif de type flacon à pompe de propulsion pour l'application sur la peau d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

1/1



Intentional Application No PCT/FR2005/000048

•			10171 12005	, 5555.6
A. CLASSIF	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/42			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC		
B. FIELDS S			 	
Minimum doo IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classificat $A61K$	ion symbols)		
	ion searched other than minimum documentation to the extent that		•	rched
	ata base consulted during the International search (name of data baternal, PAJ, WPI Data	se and, where practical,	search terms used)	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages		Relevant to claim No.
Α	FR 2 817 148 A (OREAL) 31 May 2002 (2002-05-31) page 6, line 30; claims 9,18 page 11, lines 24-26			1-14,23, 25
A	DE 101 62 842 A (BEIERSDORF AG) 3 July 2003 (2003-07-03) page 6, line 37; claims 1,3			1-14,23, 25
А	WO 03/075875 A (BORSOS ELEK; HA (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH); E THOMAS) 18 September 2003 (2003-page 19 page 32, line 1; claim 1; table	HLIS 09-18)		15-22,24
			·	
Furl	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed ir	annex.
"A" docum consid "E" earlier filling o "L" docum which citatio "O" docum other	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	cited to understar invention "X" document of partic cannot be consided involve an invention of partic cannot be consided document is comments, such comments, such comments and document member of the cannot be consided to comments.	id not in conflict with and the principle or the sular relevance; the clered novel or cannot we step when the docular relevance; the clered to involve an	he application but ory underlying the aimed invention be considered to cument is taken alone aimed invention entive step when the re other such docu— s to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of 19/05/2	the international sear	ch report
	21 April 2005 mailing address of the ISA	Authorized officer		<u> </u>
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Vayssi		

Intertional Application No	
PCT/FR2005/000048	

٥	Patent document lted in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
	R 2817148	Α .	31-05-2002	FR AU EP WO JP US	2817148 A1 2198602 A 1339384 A1 0243690 A1 2004521086 T 2004076592 A1	31-05-2002 11-06-2002 03-09-2003 06-06-2002 15-07-2004 22-04-2004
[DE 10162842	A	03-07-2003	DE WO EP US	10162842 A1 03053391 A1 1458341 A1 2005025726 A1	03-07-2003 03-07-2003 22-09-2004 03-02-2005
	WO 03075875	A	18-09-2003	AU BR WO EP	2003214092 A1 0308369 A 03075875 A1 1482904 A1	22-09-2003 11-01-2005 18-09-2003 08-12-2004

Int. ational Application No PCI/FR2005/000048

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 7 A61K7/42 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. 1-14,23, FR 2 817 148 A (OREAL) A 31 May 2002 (2002-05-31) page 6, line 30; claims 9,18 page 11, lines 24-26 DE 101 62 842 A (BEIERSDORF AG) 1-14,23,3 July 2003 (2003-07-03) page 6, line 37; claims 1,3 WO 03/075875 A (BORSOS ELEK ; HAASE JUERG 15-22,24 Α (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH); EHLIS THOMAS) 18 September 2003 (2003-09-18) page 32, line 1; claim 1; table 1 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the invention "E" earlier document but published on or after the international *X* document of particular relevance; the claimed invention ming date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 21 April 2005 19/05/2005 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Vayssié, S

Interional Application No PCI/FR2005/000048

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2817148	A .	31-05-2002	FR AU EP WO JP US	2817148 A1 2198602 A 1339384 A1 0243690 A1 2004521086 T 2004076592 A1	31-05-2002 11-06-2002 03-09-2003 06-06-2002 15-07-2004 22-04-2004
DE 10162842	A	03-07-2003	DE WO EP US	10162842 A1 03053391 A1 1458341 A1 2005025726 A1	03-07-2003 03-07-2003 22-09-2004 03-02-2005
WO 03075875	A	18-09-2003	AU BR WO EP	2003214092 A1 0308369 A 03075875 A1 1482904 A1	22-09-2003 11-01-2005 18-09-2003 08-12-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si realisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUME	DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS						
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées					
Α .	FR 2 817 148 A (OREAL) 31 mai 2002 (2002-05-31) page 6, ligne 30; revendications 9,18 page 11, ligne 24-26	1-14,23, 25					
A	DE 101 62 842 A (BEIERSDORF AG) 3 juillet 2003 (2003-07-03) page 6, ligne 37; revendications 1,3	1-14,23, 25					
A	WO 03/075875 A (BORSOS ELEK; HAASE JUERG (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH); EHLIS THOMAS) 18 septembre 2003 (2003-09-18) page 19 page 32, ligne 1; revendication 1; tableau 1	15-22,24					

\	<u> </u>
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international mais	document particulièrement pertinent; l'Inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier \$\frac{1}{2}\$ document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 avril 2005	19/05/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Vayssié, S

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la de Internationale No
PCT/FR2005/000048

-			,		
۱	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la familie de brevet(s)	Date de publication
٠	FR 2817148 A	31-05-2002	FR AU EP WO JP US	2817148 A1 2198602 A 1339384 A1 0243690 A1 2004521086 T 2004076592 A1	31-05-2002 11-06-2002 03-09-2003 06-06-2002 15-07-2004 22-04-2004
	DE 10162842 A	03-07-2003	DE WO EP US	10162842 A1 03053391 A1 1458341 A1 2005025726 A1	03-07-2003 03-07-2003 22-09-2004 03-02-2005
	WO 03075875 A	18-09-2003	AU BR WO EP	2003214092 A1 0308369 A 03075875 A1 1482904 A1	22-09-2003 11-01-2005 18-09-2003 08-12-2004